

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/093343 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 63/02**,  
63/12, 63/60, 63/40, 63/87, 63/80

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04121

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. April 2003 (22.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 19 508.0 30. April 2002 (30.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WAGNER, Eva**  
[DE/DE]; Webergasse 7, 67346 Speyer (DE). **BRUCH-**  
**MANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251  
Freinsheim (DE). **KELLER, Peter** [DE/DE]; Mozartst. 9,  
66583 Spiesen-Elversberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 LUD-  
WIGSHAFEN (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG)

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY FUNCTIONAL, HYPERBRANCHED POLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHFUNKTIONELLER, HYPERVERZWEIGTER POLYESTER

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing highly functional, hyperbranched polyesters. Said method is characterised in that (a) one or more dicarboxylic acids or one or more derivatives thereof is/are reacted with one or more at least trifunctional alcohols or (b) one or more tricarboxylic acids or higher polycarboxylic acids or one or more derivatives thereof is/are reacted with one or more diols in the presence of a solvent and optionally in the presence of an inorganic, organometallic or low-molecular organic catalyst.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hypervverzweigter Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass man (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen oder (b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators umsetzt.



WO 03/093343 A1

Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hyperverzweigter Polyester

5 Beschreibung

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hyperverzweigter Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

15

oder

- (b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

20

in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators umgesetzt.

25

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung hochfunktionelle, hyperverzweigte Polyester, erhältlich nach dem oben beschriebenen Verfahren, und die Verwendung der so erhaltenen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyester in Beschichtungen, Lacken, Überzügen und Klebstoffen sowie Druckfarben.

30

Modifizierte hochfunktionelle hyperverzweigte Polyester und Dendrimere auf Polyesterbasis sind als solche bekannt, siehe beispielsweise WO 96/19537, und werden bereits in einigen Anwendungen gebraucht, so beispielsweise als Schlagzähmodifikator.

35

Dendrimere sind jedoch für den allgemeinen Gebrauch zu teuer, weil die Synthesen hohe Anforderungen an Ausbeuten der Aufbaureaktionen und Reinheit der Zwischen- und Endprodukte stellen und für den großtechnischen Gebrauch zu teure Reagenzien erfordern. Die Herstellung von durch konventionelle Veresterungsreaktionen

40

hergestellten hyperverzweigten hochfunktionellen Polyestern erfordert üblicherweise recht drastische Bedingungen, vgl. WO 96/19537, beispielsweise hohe Temperaturen und/oder starke Säuren. Dadurch kann es zu Nebenreaktionen wie beispielsweise Dehydratisationsreaktionen, Decarboxylationen und als Folge der

45

Nebenreaktionen zu unerwünschten Verharzungen und Verfärbungen kommen.

Als Veresterungsverfahren, die unter milden Bedingungen ablaufen können, sind einerseits solche unter Einsatz sehr teurer Aktivierungsreagenzien bekannt, wie beispielsweise Dicyclohexyldicarbodiimid, weiterhin der Einsatz von Schutzgruppenchemie, die aber  
5 in großtechnischen Reaktionen unrentabel ist, und andererseits enzymatische Reaktionen, die jedoch nicht die gewünschten Produkte liefern. So ist aus GB 2 272 904 ein Verfahren zur Lipase-katalysierten Herstellung eines Polyesters bekannt, bei dem mindestens eine aliphatische Dicarbonsäure mit mindestens einem ali-  
10 phatischen Diol oder Polyol oder mindestens eine aliphatische Hydroxycarbonsäure mit sich selbst zu Polyestern umgesetzt wird. Das Verfahren wird bei Temperaturen von 10 bis 60°C, bevorzugt bei 40 bis 45°C durchgeführt und liefert - auch beim Einsatz von Glycerin - bevorzugt unverzweigte Polyester (Seite 3, Zeile 26/27).  
15 Das in GB 2 272 904 offengelegte Verfahren lässt sich daher zum gezielten Aufbau von linearen Polymeren nutzen. Pentaerythrit lässt sich in GB 2 272 904 offenbarten Verfahren nicht umsetzen (Seite 3, Zeile 28). Das Beispiel demonstriert die Synthese eines linearen Polyesters aus Adipinsäure und Butan-1,4-diol.

20 In WO 94/12652 wird ein Verfahren zur enzymkatalysierten Synthese von Polyestern offenbart, das in Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt wird (Seite 3, Zeile 26). Dabei lassen sich zwei Verfahrensschritte unterscheiden. Im ersten Schritt werden aus  
25 Diolen und Dicarbonsäuren oder verwandten Produkten enzymatisch Oligomere hergestellt. Anschließend wird das Enzym entweder zurückgewonnen und die Reaktion bei erhöhter Temperatur fortgesetzt, oder man lässt das Enzym in der Reaktionsmischung und erhöht die Temperatur, wobei man eine möglicherweise irreversible  
30 Zerstörung des Enzyms in Kauf nimmt.

In WO 98/55642 wird ein spezielles Verfahren zur enzymkatalysierten Synthese von Polyestern durch Umsetzung von entweder Hydroxycarbonsäuren oder aber aliphatischen Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen oder Polyolen und optional eine aliphatische  
35 Hydroxycarbonsäure in einem Zweistufenverfahren, wobei man in der ersten Stufe - optional in Gegenwart von Wasser - die Ausgangsprodukte in einem molaren Verhältnis von 1:1 bis 1,1:1 umsetzt und wobei die zweite Stufe bei erhöhter Temperatur durchgeführt  
40 wird. Durch das offenbarte Verfahren werden sterisch gehinderte sekundäre Hydroxylgruppen nicht umgesetzt (Seite 7, Zeile 27/28), wobei die sekundäre Hydroxylgruppe von beispielsweise Glycerin als sterisch gehindert einzuordnen ist (Seite 8, Zeile 4), so dass bei der Umsetzung von Glycerin lineare Produkte erhalten  
45 werden. WO 99/46397 offenbart die Synthese von Polyestern durch Umsetzung von beispielsweise eines Polyols mit zwei primären und mindestens einer sekundären Alkoholfunktion mit einer oder mehre-

ren Di- oder Tricarbonsäuren in Gegenwart einer effektiven Menge einer Lipase, wobei bevorzugt bei reduziertem Druck gearbeitet wird, so dass man lineare Polyester erhält. L.E. Iglesias et al. berichten in *Biotechnology Techniques* 1999, 13, 923, dass man lineare Polyester erhält, wenn man Glycerin mit Adipinsäure in Gegenwart eines Enzyms bei 30°C verestert. B.I. Kline et al. berichten in *Polymer Mat. Sci. Eng.* 1998, 79, 35, dass man lineare Polyester erhält, wenn man Glycerin mit Adipinsäuredivinylester in Gegenwart eines Enzyms bei 50°C umsetzt.

10

Die oben beschriebenen enzymatisch katalysierten Reaktionen haben jedoch den Nachteil, dass sie üblicherweise recht langsam ablaufen. So betragen die Reaktionszeiten meist viele Stunden bis zu einigen Tagen.

15

Es ist auch bekannt, Polyhydroxyverbindungen mit Polycarbonsäuren in der Schmelze umzusetzen. So ist in US 4,749,728 ein Verfahren zur Herstellung eines Polyesters aus Trimethylolpropan und Adipinsäure (OH : COOH 3:1), bei 190°C beschrieben. Das beschriebene Verfahren wird in Abwesenheit von Lösemitteln und Katalysatoren durchgeführt. Das bei der Reaktion gebildete Wasser bzw. der Ethanol wird durch einfaches Abdestillieren entfernt. Die so erhaltenen Produkte lassen sich beispielsweise mit Epoxiden umsetzen und zu thermisch aushärtenden Beschichtungssystemen verarbeiten.

25

Aus US 4,880,980 sind Verfahren zur Herstellung von Polyestern aus Trimethylolpropan und Adipinsäure bekannt, wobei Trimethylolpropan und Adipinsäure unter Stickstoffatmosphäre in Abwesenheit eines Lösemittels auf 220°C erhitzt werden (Referenzbeispiel 8, Spalte 8). Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird durch Einleiten von Stickstoff in die Schmelze ausgetragen.

30

Aus EP-A 0 680 981 ist ein Verfahren zur Synthese von Polyesterpolyolen bekannt, das darin besteht, dass man ein Polyol, beispielsweise Glycerin, sowie Adipinsäure in einem Verhältnis (OH : COOH 3:1) in Abwesenheit von Katalysatoren und Lösemitteln auf 150-160°C erhitzt. Man erhält Produkte, die sich als Polyesterpolyolkomponente von Polyurethanhartschäumen eignen.

40

Aus WO 98/17123 ist ein Verfahren zur Veresterung von Glycerin mit Adipinsäure zu Polymeren bekannt, die in Kaugummi eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch ein lösemittelfreies Verfahren der Veresterung von Glycerin mit Adipinsäure bei 150°C (Beispiel A). Ein Katalysator wird nicht eingesetzt. Nach 4 Stunden beginnen sich Gele zu bilden. Gelartige Polyesterpolyole sind jedoch für zahlreiche Anwendungen wie beispielsweise Druckfarben und

45

Klebstoffe unerwünscht, weil sie zur Klümpchenbildung führen können und die Dispergiereigenschaften mindern.

- Die durch die oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte
- 5 lassen sich im Allgemeinen nur schlecht als Komponente für Klebstoffe oder Druckfarben verwenden, weil sie in der Regel unerwünschte gelartige Produkte sind. Außerdem sind sie in der Regel verfärbt, was durch Verharzungen, Decarboxylierungen, intramolekulare Kondensationsreaktionen oder ähnliche unerwünschte Neben-
- 10 reaktionen verursacht wird. Schließlich weisen die Reaktionsgemische im Allgemeinen einen hohen Überschuss an OH-Gruppen, bezogen auf die COOH-Gruppen, auf, so dass man zu wenig verzweigten Produkten gelangt.
- 15 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyestern bereit zu stellen, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet. Es bestand weiterhin die Aufgabe, neue hochfunktionelle, hypervverzweigte Polyester, bereit zu stellen. Schließlich bestand die
- 20 Aufgabe, neue Verwendungen für hochfunktionelle, hypervverzweigte Polyester bereit zu stellen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Aufgabe durch das eingangs definierte Verfahren gelöst werden kann.

- 25 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden ist dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere
- 30 Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

oder

- 35 (b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

- in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines
- 40 anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators umgesetzt.

- Hochfunktionelle hypervverzweigte Polyester im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich.
- 45 Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit

von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

Zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören  
5 beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutar-  
säure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure,  
Sebacinsäure, Undecan- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäure, Dodecan- $\alpha,\omega$ -dicarbon-  
säure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und  
trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohe-  
10 xan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbon-  
säure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure,

wobei die oben genannten Dicarbonsäuren substituiert sein können  
mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus

15 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-  
Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl,  
iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-  
Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Occy-  
20 tyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl,  
Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl,  
Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclo-  
25 pentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

Alkylengruppen wie Methylen oder Ethyliden oder

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl,  
30 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl,  
2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl,  
bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt  
Phenyl.

35 Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren  
seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylma-  
lonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phe-  
nylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

40 Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbon-  
säuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Malein-  
säure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie  
beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen.

Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form  
5 von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- 10 - die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-  
15 Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,
- ferner Mono- und Divinylester sowie
- 20 - gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer  
Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegen-  
25 den Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder  
30 deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein.

Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pen-  
35 tan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der  
40 vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.

Nach Variante (b) umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure sowie Mellitsäure.

5

Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich in der erfindungsgemäßen Reaktion entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

10 Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,

15 - Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und

20 Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester

- sowie gemischte Methylethylester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein

25 Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen.

30

Als Dirole für Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol,

35 Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol,

40 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiole, Cyclohexandiole, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pina-  
col, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tri-  
45 propylenglykol, Polyethylenglykole  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  oder Polypropylenglykole  $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine



ganze Zahl ist und  $n = 4$ . Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol,

5 Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Die Molverhältnisse Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen bei den Varianten (a) und (b) betragen 2:1 bis 1:2, insbesondere 1,5:1 bis 1:1,5.

10

Die nach Variante (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können Hydroxylgruppen jeweils gleicher Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind hier auch mindestens trifunktionelle Alkohole, deren OH-Gruppen zunächst

15 gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion mit mindestens einer Säuregruppe ein Reaktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei den restlichen OH-Gruppen induzieren lässt. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit der Fall.

20

Die nach Variante (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können aber auch Hydroxylgruppen mit mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten aufweisen.

25

Die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen kann dabei entweder auf chemischen (z.B. primäre/sekundäre/tertiäre OH Gruppe) oder auf sterischen Ursachen beruhen.

30 Beispielsweise kann es sich bei dem Triol um ein Triol handeln, welches primäre und sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, bevorzugtes Beispiel ist Glycerin.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (a) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von Diolen und monofunktionellen Alkoholen.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (b) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von mono- oder

40 Dicarbonsäuren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine

45 sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomergemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorben-

zol. Weiterhin sind als Lösemittel in Abwesenheit von sauren Katalysatoren ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methyl-ethylketon und Methylisobutylketon.

5

- Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt erfindungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. Man kann auch Über-
- 10 schüsse an Lösemittel, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, einsetzen, beispielsweise das 1,01 bis 10-fache. Lösemittel-Mengen von mehr als dem 100-fachen, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, sind nicht vorteilhaft, weil bei deutlich niedrigen
- 15 Konzentrationen der Reaktionspartner die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsauern führt.

- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man in
- 20 Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv arbeiten, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Man kann auch während der Reaktion weiteres Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch fri-
- 25 sches Wasser entziehendes Mittel ersetzen. Man kann auch während der Reaktion gebildetes Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider einsetzen.

- Man kann das erfindungsgemäße Verfahren in Abwesenheit von sauren
- 30 Katalysatoren durchführen. Vorzugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysatoren.

- 35 Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel ( $\text{pH} = 6$ , insbesondere  $= 5$ ) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminium-
- 40 verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Al}(\text{OR})_3$  und Titanate der allgemeinen Formel  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus

- 45  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-

Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, 5 Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

Bevorzugt sind die Reste R in Al(OR)<sub>3</sub> bzw. Ti(OR)<sub>4</sub> jeweils gleich 10 und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R<sub>2</sub>SnO, wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure 15 metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist.

Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäure- 20 gruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppenhaltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt 25 sind.

Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische 30 Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen.

Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,1 bis 35 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

Enzyme oder Zersetzungsprodukte von Enzymen gehören nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gleichfalls gehören die erfindungsgemäß umgesetzten 40 Dicarbonsäuren nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren verzichtet man vorteilhaft auf den Einsatz von Enzymen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgas, unter denen insbesondere Argon zu nennen ist.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 80 bis 200°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 130 bis 180, insbesondere bis 150°C oder darunter. Besonders bevorzugt sind maximale Temperaturen bis 145°C, ganz besonders  
10 bevorzugt bis 135°C.

Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind an sich unkritisch. Man kann bei deutlich verringertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 10 bis 500 mbar. Das erfindungsgemäße  
15 Verfahren kann auch bei Drucken oberhalb von 500 mbar durchgeführt werden. Bevorzugt ist aus Gründen der Einfachheit die Umsetzung bei Atmosphärendruck; möglich ist aber auch eine Durchführung bei leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise  
20 weise bei Drucken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 10 Minuten bis 25 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis  
25 10 Stunden und besonders bevorzugt eine bis 8 Stunden.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester leicht isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Katalysators und Einengen, wobei man das Einengen  
30 üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach  
35 dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester. Sie zeichnen sich durch besonders geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen aus. Zur Definition von hypervverzweigten Polymeren siehe auch: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und A. Sunder et al., Chem. Eur.  
40 J. 2000, 6, No.1, 1-8. Unter "hochfunktionell hypervverzweigt" wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jedoch verstanden, dass in 30 bis 70 mol-%, bevorzugt 40 bis 60 mol-% jeder Monomereinheit eine Verzweigung vorliegt.

45 Die erfindungsgemäßen Polyester haben ein Molekulargewicht  $M_w$  von 2000 bis 50.000 g/mol, bevorzugt 3000 bis 20.000, besonders bevorzugt 3000 bis 7000 und ganz besonders bevorzugt 4000 g/mol.

Die Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt bis 10. Sie sind üblicherweise her gut löslich, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Polyester in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel detektierbar sind.

Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester sind carboxyterminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert und können zur Herstellung z.B. von Klebstoffen, Druckfarben, Beschichtungen, Schaumstoffen, Überzügen und Lacken vorteilhaft eingesetzt werden.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyestern zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten, beispielsweise Polycarbonaten, Polyurethanen und Polyethern. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydroxylgruppen-terminierten hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyestern zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten Polycarbonaten oder Polyurethanen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester sowie der aus hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyestern hergestellten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte als Komponente von Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Überzügen und Lacken. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Druckfarben, Klebstoffe, Beschichtungen, Schaumstoffe, Überzüge und Lacke, enthaltend die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester oder aus den erfindungsgemäßen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyestern hergestellte Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte. Sie zeichnen sich durch hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aus.

Ein weiterer bevorzugter Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Druckfarben, insbesondere Verpackungsdruckfarben für den Flexo- und/oder Tiefdruck, die mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst, wobei es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um einen erfindungsgemäßen hyperverzweigten hochfunktionellen Polyester handelt.

Die erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polyester können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch im Gemisch mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden. Beispiele für weitere Bindemittel für die erfindungsgemäße Druckfarben umfassen Polyvinylbutyral, Nitro-  
5 cellulose, Polyamide, Polyacrylate oder Polyacrylat-Copolymere. Besonders vorteilhaft hat sich die Kombination der hyperverzweigten Polyester mit Nitrocellulose erwiesen. Die Gesamtmenge aller Bindemittel in der erfindungsgemäßen Druckfarbe beträgt üblicherweise 5 - 35 Gew.-%, bevorzugt 6 - 30 Gew.-% und besonders  
10 bevorzugt 10 - 25 Gew.-% bezogen auf die Summe aller Bestandteile. Das Verhältnis von hyperverzweigtem Polyester zu der Gesamtmenge aller Bindemittel liegt üblicherweise im Bereich von 30 Gew.-% bis 100 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, wobei aber die Menge an hyperverzweigtem Polyester im Regelfalle 3 Gew.  
15 %, bevorzugt 4 Gew. % und besonders bevorzugt 5 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe nicht unterschreiten sollte.

Es kann ein einzelnes Lösemittel oder auch ein Gemisch mehrerer  
20 Lösemittel eingesetzt werden. Als Lösemittel prinzipiell geeignet sind die üblichen Lösemittel für Druckfarben, insbesondere Verpackungsdruckfarben. Insbesondere geeignet als Lösemittel für die erfindungsgemäße Druckfarbe sind Alkohole wie beispielsweise Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol,  
25 Diethylenglykol, substituierte Alkohole wie beispielsweise Ethoxypropanol, Ester wie beispielsweise Ethylacetat, Isopropylacetat, n-Propyl oder n-Butylacetat. Als Lösungsmittel ist weiterhin Wasser prinzipiell geeignet. Besonders bevorzugt als Lösemittel ist Ethanol bzw. Gemische, die zu einem überwiegenden Teil  
30 aus Ethanol bestehen. Unter den prinzipiell möglichen Lösemitteln trifft der Fachmann je nach den Löslichkeitseigenschaften des Polyesters und der gewünschten Eigenschaften der Druckfarbe eine geeignete Auswahl. Es werden üblicherweise 40 bis 80 Gew. % Lösemittel bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe  
35 eingesetzt.

Als Farbmittel können die üblichen Farbstoffe, insbesondere übliche Pigmente eingesetzt werden. Beispiele sind anorganische Pigmente wie beispielsweise Titandioxid-Pigmente oder Eisenoxid-  
40 pigmente, Interferenzpigmente, Ruße, Metallpulver wie insbesondere Aluminium, Messing oder Kupferpulver, sowie organische Pigmente wie Azo-, Phthalocyanin- oder Isoindolin-Pigmente. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Farbstoffe oder Farbmittel eingesetzt werden sowie außerdem lösliche  
45 organische Farbstoffe. Es werden üblicherweise 5 bis 25 Gew.% Farbmittel bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.

- Die erfindungsgemäße Verpackungsdruckfarbe kann optional weitere Additive und Hilfsstoffe umfassen. Beispiele für Additive und Hilfsstoffe sind Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Aluminiumoxid-hydrat oder Aluminium- bzw. Magnesiumsilikat. Wachse erhöhen die
- 5 Abriebfestigkeit und dienen der Erhöhung der Gleitfähigkeit. Beispiele sind insbesondere Polyethylenwachse, oxidierte Polyethylenwachse, Petroleumwachse oder Ceresinwachse. Fettsäureamide können zur Erhöhung der Oberflächenglätte eingesetzt werden. Weichmacher dienen der Erhöhung der Elastizität des getrockneten
- 10 Films. Beispiele sind Phthalsäureester wie Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Dioctylphthalat, Citronensäureester oder Ester der Adipinsäure. Zum Dispergieren der Pigmente können Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden. Bei der erfindungsgemäßen Druckfarbe kann vorteilhaft auf Haftvermittler verzichtet werden, ohne
- 15 dass die Verwendung von Haftvermittlern damit ausgeschlossen sein soll. Die Gesamtmenge aller Additive und Hilfsstoffe übersteigt üblicherweise nicht 20 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe und beträgt bevorzugt 0 - 10 Gew. %.
- 20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verpackungsdruckfarbe kann in prinzipiell bekannter Art und Weise durch intensives Vermischen bzw. Dispergieren der Bestandteile in üblichen Apparaturen wie beispielsweise Dissolvern, Rührwerkskugelmühlen oder einem Dreiwalzenstuhl erfolgen. Vorteilhaft wird zunächst eine konzen-
- 25 trierte Pigmentdispersion mit einem Teil der Komponenten und einem Teil des Lösemittels hergestellt, die später mit weiteren Bestandteilen und weiterem Lösemittel zur fertigen Druckfarbe weiter verarbeitet wird.
- 30 Ein weiterer bevorzugter Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Drucklacke, die mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe umfassen, wobei es sich bei minde-
- 35 stens einem der polymeren Bindemittel um einen erfindungsgemäßen hyperverzweigten hochfunktionellen Polyester handelt, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Drucklacke zum Grundieren, als Schutzlack sowie zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.
- Die erfindungsgemäßen Drucklacke enthalten naturgemäß keine Farb-
- 40 mittel, weisen aber abgesehen davon die gleichen Bestandteile auf wie die bereits geschilderten erfindungsgemäßen Druckfarben. Die Mengen der übrigen Komponenten erhöhen sich dementsprechend.
- Überraschenderweise werden durch die Verwendung von Druckfarben,
- 45 insbesondere Verpackungsdruckfarben, und Drucklacken mit Bindemitteln auf Basis von hyperverzweigten Polyestern, Mehrschichtmaterialien mit hervorragender Haftung zwischen den einzelnen

Schichten erhalten. Der Zusatz von Haftvermittlern ist nicht mehr erforderlich. Dabei ist es ganz besonders überraschend, dass ohne Haftvermittler sogar bessere Ergebnisse erzielt werden können, als wenn Haftvermittler zugesetzt werden. Insbesondere auf polaren Folien konnte die Haftung deutlich verbessert werden.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert. Die analytischen Daten der erfindungsgemäßen Polyester findet man in Tabelle 1.

10

#### Beispiel 1

In einen 2-l-Vierhalskolben, der mit einem Wasserabscheider versehen war, wurden Adipinsäure (702 g, 4,8 mol) und Trimethylolpropan (537 g, 4,0 mol) sowie Di-n-butylzinnoxid, kommerziell erhältlich als Fascat® (2,4 g, 4201 E-Coat, elf atochem), unter Stickstoff in Toluol (200 g) auf 125 bis 130°C erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von 11 h wurde das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt einen farblosen, viskosen Polyester, der gut löslich in z.B. Butylacetat und THF war.

#### Beispiel 2

In einem 2-l-Vierhalskolben, der mit einem Wasserabscheider versehen war, wurden Adipinsäure (526 g, 3,6 mol), Trimethylolpropan (537 g, 4,0 mol), Fascat® (2,1 g) in Toluol (200 g) auf 125 bis 140°C unter Stickstoff erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von 25 h wurde das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt einen farblosen, viskosen Polyester.

30

#### Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden die Menge an Adipinsäure (351 g, 2,4 mol), Trimethylolpropan (268 g, 2,0 mol) und Toluol (100 g) halbiert, und als Katalysator wurde Tetra-(2-Ethylhexyl)titanat (1,2 g) anstelle von Di-n-butylzinnoxid (Fascat®) eingesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 6 h wurde das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt einen farblosen Polyester, ,  $\eta = 54500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (50°C).

40

#### Beispiel 4

In einem 1-l-Vierhalskolben, der mit einem Wasserabscheider versehen war, wurden unter Stickstoff Adipinsäure (351 g, 2,4 mol), Trimethylolpropan (268 g, 2,0 mol) und Toluol (20 g) gut vermischt, auf 150°C erhitzt und dabei das entstehende Reaktionswasser abdestilliert. Nach einer Reaktionsdauer von 3 h wurde das



Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt einen farblosen, viskosen Polyester.

#### Beispiel 5

5

In einem 2-l-Vierhalskolben, der mit einem Wasserabscheider versehen war, wurden Adipinsäure (877 g, 6,0 mol) mit Glycerin (461 g, 5,0 mol) in Gegenwart von Di-n-butylzinnoxid (Fascat®) (3 g) unter Stickstoff in Toluol (200 g) 6 Stunden bei 130°C miteinander  
 10 umgesetzt. Man erhält ein in Ethanol und in n-Butylacetat gut lösliches Produkt,

$$\eta = 66.700 \text{ mPa}\cdot\text{s} \text{ (50°C)}$$

#### 15 Beispiel 6

In einem 1-l-Vierhalskolben, der mit einem Wasserabscheider versehen war, wurden unter Stickstoff Azelainsäure (94 g, 0,5 mol) zusammen mit Trimethylolpropan (67 g, 0,5 mol) in Toluol (20 g)  
 20 gelöst. Nach Zugabe von Di-n-butylzinnoxid (Fascat®, 0,32 g) wurde unter Auskreisen des entstehenden Reaktionswassers für 9 h auf 135-140°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Abdestillieren des restlichen Toluols erhielt man farblosen Polyester.

25

Tabelle 1 Reaktionsparameter der Beispiele 1 bis 6 und analytische Daten der erhaltenen Polyester

30	Nr.	Verhältnis Carboxyl : OH zu Beginn der Ver- esterung		Analytische Daten der Polyester				
				$M_n$	$M_w$	$M_n / M_w$	Säurezahl [mg KOH/g Polyester]	OH-Zahl
35	1	1,85	1	1620	16170	10,0	77	190
	2	0,9	1	1860	16380	8,8	21	309
	3	1,85	1	1300	6370	4,9	100	226
	4	1,85	1	645	4453	6,9	113	n.b.
	5	0,8	1	1810	17730	9,8	100	n.b.
40	6	1	1,5	930	1671	1,8	56	n.b.

Die Säurezahl wurde nach bestimmt nach DIN 53402.  $M_w$  wurde durch GPC in THF mittels Polystyroleichung bestimmt.

45 n.b.: nicht bestimmt

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hyperverzweigter  
5 Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere  
Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens  
10 trifunktionellen Alkoholen
- oder
- (b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbon-  
säuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit  
15 einem oder mehreren Diolen
- in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart  
eines sauren anorganischen, metallorganischen oder orga-  
nischen Katalysators umgesetzt.
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
in Variante (a) einen mindestens trifunktionellen Alkohol  
einsetzt, der Hydroxylgruppen von mindestens zwei chemisch  
unterschiedlichen Reaktivitäten aufweist.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
in Variante (a) einen mindestens trifunktionellen Alkohol  
einsetzt, der Hydroxylgruppen von jeweils chemisch gleicher  
Reaktivität aufweist.
- 30
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
in Variante (b) mindestens eine Tricarbonsäure oder Poly-  
carbonsäure einsetzt, die Carboxylgruppen von mindestens zwei  
unterschiedlichen Reaktivitäten aufweist.
- 35
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass man als trifunktionellen Alkohol Glycerin einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet,  
40 dass man als trifunktionellen Alkohol Trimethylolpropan ein-  
setzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeich-  
net, dass man als Derivate der Di- Tri- oder Polycarbonsäuren  
45 die jeweiligen Methyl- oder Ethylester einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das während der Umsetzung gebildete Wasser, Methanol bzw. Ethanol aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösemittel Toluol einsetzt.

10. Hochfunktionelle, hyperverzweigte Polyester, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche.

10

11. Verwendung von hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyestern nach Anspruch 10 als Bestandteil von Druckfarben, Klebstoffen, Beschichtungen, Lacken und Überzügen.

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/04121

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/02 C08G63/12 C08G63/60 C08G63/40 C08G63/87  
C08G63/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 749 728 A (ABBEY KIRK J ET AL) 7 June 1988 (1988-06-07) cited in the application column 8, line 50 -column 9, line 15 ---	1-3,6-8, 10
X	EP 0 680 981 A (COIM SPA) 8 November 1995 (1995-11-08) cited in the application page 2, line 39 -page 3, line 18 page 4, line 9 - line 16; example 1 ---	1-3,5,8, 10,11
X	US 5 663 281 A (BRUGEL EDWARD GUS) 2 September 1997 (1997-09-02) column 9, line 21 - line 37; claims 1,3 column 2, line 30-35 --- -/-	1,4,8, 10,11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2003

Date of mailing of the international search report

31/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zeslawski, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04121

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 668 763 A (ELMENTHALER BERND ET AL) 26 May 1987 (1987-05-26) example 1 -----	1, 4, 10, 11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 446 (C-546), 24 November 1988 (1988-11-24) & JP 63 172727 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 16 July 1988 (1988-07-16) abstract -----	1, 8, 10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200048 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 2000-524951 XP002247805 & CN 1 255 486 A (INST CHEM CHINESE ACAD SCI), 7 June 2000 (2000-06-07) abstract -----	1, 4, 8, 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04121

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4749728	A	07-06-1988	AU 7380387 A CA 1302617 C EP 0252289 A2 JP 63023747 A NZ 220518 A US 4742096 A ZA 8703853 A	10-12-1987 02-06-1992 13-01-1988 01-02-1988 26-04-1990 03-05-1988 25-11-1987
EP 0680981	A	08-11-1995	IT T0940367 A1 EP 0680981 A1	06-11-1995 08-11-1995
US 5663281	A	02-09-1997	CA 2261293 A1 CN 1226905 A EP 0915926 A1 JP 2000515924 T KR 2000029700 A WO 9804612 A1	05-02-1998 25-08-1999 19-05-1999 28-11-2000 25-05-2000 05-02-1998
US 4668763	A	26-05-1987	AT 61612 T DE 3613083 A1 DE 3678028 D1 EP 0201100 A2 JP 2510513 B2 JP 62011722 A JP 7070536 A	15-03-1991 13-11-1986 18-04-1991 12-11-1986 26-06-1996 20-01-1987 14-03-1995
JP 63172727	A	16-07-1988	NONE	
CN 1255486	A	07-06-2000	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04121

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08G63/02 C08G63/12 C08G63/60 C08G63/40 C08G63/87 C08G63/80		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 749 728 A (ABBEY KIRK J ET AL) 7. Juni 1988 (1988-06-07) in der Anmeldung erwähnt Spalte 8, Zeile 50 - Spalte 9, Zeile 15 ---	1-3, 6-8, 10
X	EP 0 680 981 A (COIM SPA) 8. November 1995 (1995-11-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 39 - Seite 3, Zeile 18 Seite 4, Zeile 9 - Zeile 16; Beispiel 1 ---	1-3, 5, 8, 10, 11
X	US 5 663 281 A (BRUGEL EDWARD GUS) 2. September 1997 (1997-09-02) Spalte 9, Zeile 21 - Zeile 37; Ansprüche 1, 3 Spalte 2, Zeile 30-35 ---	1, 4, 8, 10, 11
--- --/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. Juli 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 31/07/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zeslawski, W

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04121

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 668 763 A (ELMENTHALER BERND ET AL) 26. Mai 1987 (1987-05-26) Beispiel 1 ----	1,4,10, 11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 446 (C-546), 24. November 1988 (1988-11-24) & JP 63 172727 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 16. Juli 1988 (1988-07-16) Zusammenfassung ----	1,8,10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200048 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 2000-524951 XP002247805 & CN 1 255 486 A (INST CHEM CHINESE ACAD SCI), 7. Juni 2000 (2000-06-07) Zusammenfassung -----	1,4,8,10



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04121

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4749728 A	07-06-1988	AU 7380387 A CA 1302617 C EP 0252289 A2 JP 63023747 A NZ 220518 A US 4742096 A ZA 8703853 A	10-12-1987 02-06-1992 13-01-1988 01-02-1988 26-04-1990 03-05-1988 25-11-1987
EP 0680981 A	08-11-1995	IT T0940367 A1 EP 0680981 A1	06-11-1995 08-11-1995
US 5663281 A	02-09-1997	CA 2261293 A1 CN 1226905 A EP 0915926 A1 JP 2000515924 T KR 2000029700 A WO 9804612 A1	05-02-1998 25-08-1999 19-05-1999 28-11-2000 25-05-2000 05-02-1998
US 4668763 A	26-05-1987	AT 61612 T DE 3613083 A1 DE 3678028 D1 EP 0201100 A2 JP 2510513 B2 JP 62011722 A JP 7070536 A	15-03-1991 13-11-1986 18-04-1991 12-11-1986 26-06-1996 20-01-1987 14-03-1995
JP 63172727 A	16-07-1988	KEINE	
CN 1255486 A	07-06-2000	KEINE	